

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-092149

(43)Date of publication of application : 09.04.1996

(51)Int.Cl.

C07C 49/12  
B01J 31/02  
B01J 31/02  
C07C 45/72  
C07C 49/16  
C07C 49/175  
C07C 49/213  
C07C 49/227  
C07C 49/255  
C07C205/45  
C08K 5/07  
C08L101/00  
// C07B 61/00

(21)Application number : 07-196831

(71)Applicant : BASF AG

(22)Date of filing : 01.08.1995

(72)Inventor : MEIXNER HUBERT DR  
REUTER WOLFGANG  
HAHN ERWIN  
KOENIGSTEIN VOLKER DR

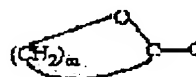
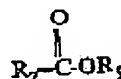
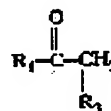
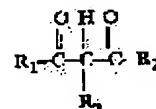
(30)Priority

Priority number : 94 4427512 Priority date : 03.08.1994 Priority country : DE

(54) PRODUCTION OF 1,3-DIKETONE, LIQUID STABILIZER CONTAINING THE KETONE, PLASTIC MATERIAL AND PLASTIC

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce the subject compound excellent in storage stability, free from the troubles of light sensitivity and darkening of products, and useful as a stabilizer for plastic in an easily producible and less expensive process by carrying out a Claisen condensation in a specific temperature range.  
SOLUTION: A linear 1,3-diketone of formula I {R1 and R2 is a 1-20C alkyl, a (substituted) phenyl, a halogen, hydroxy, NO2, a 7-9C alkyl or AXR4 [A is a (substituted) 1-12C alkylene, a phenylene, a halogen, hydroxy or NO2; X is O or S; R4 is H, a 1-18C alkyl, a (substituted) phenyl, a halogen, hydroxy or a 7-9C phenylalkyl]; R3 is H or same as R1} is subjected to a Claisen condensation with a ketone of formula II, and an ester of formula III [R5 is a 1-5C alkyl, a (substituted) phenyl or a halogen] or a cyclic ester of formula IV [(m)=2-10] in the presence of a base (a hydride of alkali or alkaline earth metal, or an alkali or alkaline earth metal 1-5C alcoholate) in an insoluble solvent or a solvent mixture at 95-150° C to obtain the objective compound.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than withdrawal  
the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application] 21.10.1997

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-92149

(43) 公開日 平成8年(1996)4月9日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 49/12		9049-4H		
B 0 1 J 31/02	X			
	1 0 1 X			
C 0 7 C 45/72				
49/16				

審査請求 未請求 請求項の数19 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平7-196831	(71) 出願人	590001212 ビーエーエスエフ アクチエンゲゼルシャ フト ドイツ連邦共和国 ルートヴィッヒスハー フェン カーラーボッシューストラーセ 38
(22) 出願日	平成7年(1995)8月1日	(72) 発明者	フーベルト マイクスナー ドイツ連邦共和国 ルートヴィッヒスハー フェン エディッヒハイマー シュトラー セ 45
(31) 優先権主張番号	P 4 4 2 7 5 1 2 . 9	(74) 代理人	弁理士 矢野 敏雄 (外2名)
(32) 優先日	1994年8月3日		
(33) 優先権主張国	ドイツ (D E)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 1, 3-ジケトンの製造方法, 該ケトン含有する液体安定剤、プラスチック材料およびプラスチック

(57) 【要約】

【課題】 プラスチックの安定剤として使用される、置換基がC<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>アルキル、フェニル等である1, 3-ジケトンを経済かつ簡単に製造する。

【解決手段】 相当するケトンと相当するエステルとを、塩基としてアルカリまたはアルカリ土類金属水素化物またはC<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルカリまたはアルカリ土類金属アルコールの存在下、不活性溶媒または溶媒混合物中で、95~150℃の範囲内の温度においてクライゼン縮合させることによって製造する。

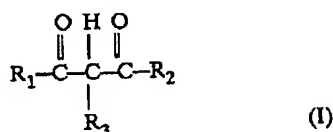
【効果】 クライゼン縮合の反応生成物を、高度の精製せずに、液体安定剤の成分として使用することができる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式 (I)

【化1】

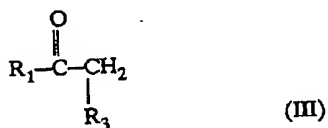


【式中R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>はたがいに独立にC<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>アルキル、フェニル、ハロゲン、ヒドロキシ、NO<sub>2</sub>、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキルおよび/またはC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルコキシによって置換されたフェニル、C<sub>7</sub>~C<sub>9</sub>フェニルアルキルを表わすかまたは式 (I I)

-A-X-R<sub>4</sub> (I I)

(ここでAはC<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルキレン、フェニレン、ハロゲン、ヒドロキシ、NO<sub>2</sub>、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキルおよび/またはC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルコキシによって置換されたC<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルキレンを表わし、Xは酸素または硫黄を表わしかつR<sub>4</sub>は水素、C<sub>1</sub>~C<sub>18</sub>アルキル、フェニル、ハロゲン、ヒドロキシ、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキル、NO<sub>2</sub>および/またはC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルコキシによって置換されたフェニルまたはC<sub>7</sub>~C<sub>9</sub>フェニルアルキルを表わす)の基を表わし、R<sub>3</sub>は水素、C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>アルキル、フェニル、ハロゲン、ヒドロキシ、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキル、NO<sub>2</sub>および/またはC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルコキシによって置換されたフェニルまたはC<sub>7</sub>~C<sub>9</sub>フェニルアルキルを表わす]で示される線状1, 3-ジケトン、式 (I I I)

【化2】



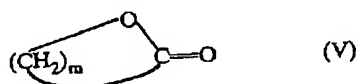
のケトンと式 (I V)

【化3】



のエステル [R<sub>5</sub>はC<sub>1</sub>~C<sub>5</sub>アルキル、フェニル、またはハロゲン、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキルまたはヒドロキシによって置換されたフェニルを表わす]、または式 (I) 中のR<sub>2</sub>が-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>.OHを表わす場合、式 (V)

【化4】



の環状エステル [式中mは2~10を表わす]とを、塩基としてアルカリまたはアルカリ土類金属水素化物またはC<sub>1</sub>~C<sub>5</sub>アルカリまたはアルカリ土類金属アルコラートの存在下、不活性溶媒または溶媒混合物中でのク

2

ライゼン縮合により製造する方法において、クライゼン縮合を95~150℃の範囲内の温度で実施することを特徴とする線状1, 3-ジケトンの製造方法。

【請求項2】 生成したR<sub>5</sub>-OHを反応混合物から除去することを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項3】 生成した塩を、反応混合物を強酸で処理することにより式 (I) の遊離酸に変え、その際遊離酸の生成によって生じた副生成物を有機反応生成物から分離することを特徴とする請求項1または2記載の方法。

【請求項4】 生成した有機反応生成物を高度の精製ないしは単離せずに不純な有機反応生成物として取得することを特徴とする請求項2または3記載の方法。

【請求項5】 不純な有機反応生成物 (化合物Iの1, 3-ジケトン) を他の安定剤成分と液状安定剤に処理しおよび/またはこの不純な有機反応生成物にキレート生成金属塩を添加することを特徴とする請求項4記載の方法。

【請求項6】 キレート生成金属塩としてアルカリ、アルカリ土類系列ないしは周期系第3主族および第2副族の1種または数種の金属を使用することを特徴とする請求項5記載の方法。

【請求項7】 キレート生成金属塩を、キレート生成金属塩対1, 3-ジケトンのモル比が0:1~1:3, 3であるような量で添加することを特徴とする請求項5または6記載の方法。

【請求項8】 R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>がたがいに独立にC<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>アルキル、フェニル、(C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキル)または式 (I I) の基を表わし、AはC<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>アルキレンを表わし、R<sub>4</sub>は水素、C<sub>1</sub>~C<sub>18</sub>アルキル、フェニルまたは(C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキル)フェニルを表わし、R<sub>3</sub>は水素およびC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキルを表わし、殊にR<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>が互いに独立にC<sub>1</sub>~C<sub>18</sub>アルキル、フェニルまたは式 (I I) の基を表わし、R<sub>4</sub>は水素、フェニルまたはC<sub>1</sub>~C<sub>18</sub>アルキルを表わし、R<sub>3</sub>は水素を表わし、特にR<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>フェニルまたは式 (I I) の基を表わし、R<sub>4</sub>はフェニルを表わし、XはOを表わすことを特徴とする請求項1から7までのいずれか1項記載の方法。

【請求項9】 共安定剤として請求項1によるクライゼン縮合、高度精製されていない有機成分を含有する、プラスチック。

【請求項10】 請求項1から8までのいずれか1項により製造された未精製の有機反応生成物を含有する請求項9記載のプラスチック。

【請求項11】 クライゼン縮合の有機成分をキレート生成金属塩と一緒に含有する請求項9または10記載のプラスチック。

【請求項12】 共安定剤としてクライゼン縮合の未精製有機成分を含有する請求項9から11までのいずれか1項記載のプラスチック。

【請求項13】 請求項1の上位概念部に定義されてい

ようなクライゼン縮合の、高度の精製せずに生じた有機成分とキレート生成金属塩との混合物を含有することを特徴とするプラスチック、殊にハロゲン含有プラスチック\*

クライゼン縮合の未精製有機成分 (1, 3-ジケトン)

C<sub>8</sub>~C<sub>18</sub>カルボン酸のCa-またはBa石鹸

C<sub>8</sub>~C<sub>18</sub>カルボン酸のZn石鹸

有機珪リン酸エステル

場合によりエポキシド、酸化防止剤、軟化剤、溶媒を有することを特徴とする請求項13記載の液体安定剤。

【請求項15】 キレート生成金属塩として、アルカリ一、アルカリ土類系列ないしは周期系第3主族および第2副族の1種または数種の金属を含有することを特徴とする請求項13または14記載の液体安定剤。

【請求項16】 使用したキレート生成金属塩対1, 3-ジケトンのモル比が0:1~1:3, 3であることを特徴とする請求項13から15までのいずれか1項記載の液体安定剤。

【請求項17】 プラスチック、殊にハロゲン含有プラスチック、特にPVCおよび少なくとも1種の液体安定剤を含有するプラスチック材料において、請求項13から16までのいずれか1項記載の液体安定剤を含有することを特徴とするプラスチック材料。

【請求項18】 請求項13から16までのいずれか1項記載の液体安定剤が、プラスチック100重量部に対して1~7重量部の量で存在することを特徴とする請求項17記載のプラスチック材料。

【請求項19】 液体安定剤がジベンゾイルメタンおよび/またはステアロイルベンゾイルメタンを含有することを特徴とする請求項17または18記載のプラスチック材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、クライゼン縮合による1, 3-ジケトンの製造方法に関する。さらに、本発明はプラスチックの安定化のためにこの反応の有機反応生成物の使用にも関する。本発明の対象は、プラスチック、殊にハロゲン含有プラスチック、たとえばポリ塩化ビニール (PVC) 用の安定剤組成物でもある。

【0002】

【従来の技術】 たとえばジベンゾイルメタンのような1, 3-ジケトンは、PVC用添加剤として公知である。ヨーロッパ特許 (EP-A) 第454624号には、かかる1, 3-ジケトンの製造方法ならびにPVC中でのその使用が記載されている。この場合、クライゼン縮合による反応は0~30℃ (EP-A454624の例1)、15℃ないしは30℃ (例2)、0~20℃ (例3)、15~30℃ (例4) の低い温度で行われる。

【0003】 たとえば”ロジアスタブ (Rhodias tab登録商標)”として市場で入手しうるような固体

\*ック、特にPVCの安定化に適当な液体安定剤。

【請求項14】 下記成分：

1~5重量部

5~50重量部

2~35重量部

0~55重量部

ジベンゾイルメタンは、洗浄、晶出および再結晶を含め時間のかかる精製によって製造される。

【0004】 技術水準によるプラスチック安定剤として商業上使用するための1, 3-ジケトンの製造は、費用がかかりかつ高価である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 従って、本発明の課題は、製造が簡単でかつ格安である1, 3-ジケトン安定剤を使用させることである。さらに、できるだけ高い、特に無制限の貯蔵安定性を有し、殊に感光性でなく、製品の黒ずみを有せず、従って遮光性の部屋ないしは容器中での保管を回避させる1, 3-ジケトン安定剤製品が提供されるべきである。最後のことは、材料をPVCフィルム中に使用する場合に特に重要である。それというのも、さもないとこのように変質した材料を使用する場合、PVCフィルムの初色ならびに保色を受けることがあるからである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明により、ヨーロッパ特許 (EP-A) 第454624号に詳細に記載されているようなクライゼン縮合法から出発する1, 3-ジケトンの製造方法が提供される。本発明方法は、ケトン/エステル縮合を95~150℃の範囲内の温度で行うことを特徴とする。

【0007】 本発明による方法は請求項1に定義されている。その式、定義および略語は下記に関係がある。

【0008】 本発明によれば、下記の工程または手段の1つまたは幾つかを実施するかないしは下記の方法パラメーター範囲に1つまたは幾つかで作業するのが望ましい：

—生成したR<sub>2</sub>OHを反応混合物から除去、特に蒸留する。特に、これは反応混合物を強酸、殊に硫酸で処理することにより行われる。

【0009】 —これにより生じた副生成物を特に有機反応生成物から分離する。

【0010】 —生成した有機反応生成物を高度の精製ないしは単離せずに不純な生成物として取得する。

【0011】 —大体において不純な有機反応生成物を、この不純な有機反応生成物にキレート生成金属塩および場合により溶媒、殊にトルオールまたはキシロールを添加することによりさらに処理する。

【0012】 —キレート生成金属塩を、キレート生成金属塩対1, 3-ジケトンのモル比が0:1~1:3。

3、特に1:2の範囲内にあるような量で使用する。

【0013】本発明によれば、液体安定剤適用のための新規共安定剤 (Co-Stabilisator) も提供される。この1, 3-ジケトン共安定剤は、これが大体において、請求項1の上位概念部に定義されているようなクライゼン縮合の有機成分から、高度精製または最終精製せずに生じることにより優れている。この不純な材料は記載の目的に良く使用できかつ著しく低廉な製造のため、従来使用されかつ市場で入手しうる高度に精製された1, 3-ジケトンに対する非常に魅力ある代替法であることが判明した。

【0014】最後に、本発明によれば、ここに定義されている共安定剤を含有するプラスチック材料も提供される。共安定剤の望ましい組成は上記に記載されている。これらのプラスチック材料中に使用される望ましいプラスチックはハロゲン含有プラスチック、殊に塩素含有プラスチック、とくにPVCである。ここに定義されたCo安定剤は、本発明によりプラスチック材料中に、特にプラスチック材料100重量部に対して1~7重量部の量で使用される。

\* 20

1, 3-ジケトンないしは相応する量の金属ジケトネート 1~5重量部  
 $C_8 \sim C_{18}$  カルボン酸のバリウム石鹸 5~50重量部  
 $C_8 \sim C_{18}$  脂肪酸の亜鉛石鹸 2~35重量部  
 有機亜リン酸エステル 0~55重量部

である。

【0018】エポキシド、軟化剤、酸化防止剤および溶媒のような他の添加剤を使用することもできる。

【0019】本発明による代表的な液体安定剤の調製のために、1, 3-ジケトン3%をキシロール中の18%溶液としてならびに $C_8 \sim C_{18}$  脂肪酸40%を装入し、高めた温度(90~130℃)で金属水酸化物および金属酸化物(バリウムおよび亜鉛化合物)と反応させて金属石鹸およびキレート錯体にし、その際反応水および溶剤を蒸留する。亜リン酸エステルを添加し、溶液をシリカゲルに通して濾過した後に、液体安定剤が透明で低粘度の液体として残留する。

※

※【0020】キシロール中の1, 3-ジケトンの溶液を製造するためには、次のように行なう:窒素雰囲気下、無水キシロールにカルボン酸のメチルエステルおよび使用すべき塩基を溶解し、加熱しながら少量ずつ化学量論的量のアセトフェノンと反応させて1, 3-ジケトン塩にする。遊離の1, 3-ジケトンは、これから希硫酸で処理し、引き続き水相を分離することによって18%の飽和キシロール溶液として得られる。

【0021】下記表は、使用可能なエステル、溶剤および塩基ならびに使用された温度および収率を示す。

【0022】

【表1】

下記酸の メチルエステル	溶 媒	塩 基	反応温度	収 率 DBM
安息香酸	エーテル	NaH/EtOH	15℃	5%
安息香酸	Essoversol® *	NaOMe	120℃	64%
安息香酸	Isopar H® *	NaOMe	120℃	75%
安息香酸	Solvesso 100® *	NaOMe	120℃	86%
安息香酸	トルオール	NaOMe	100℃	85%
安息香酸	キシロール	NaOMe	125℃	95%
安息香酸	テトラヒドロフラン	K/BuOH	5℃	60%
ステアリン酸	キシロール	NaOMe	125℃	85%
ステアリン酸	テトラヒドロフラン	NaOMe	5℃	57%
ステアリン酸	ジオキサン	NaOMe	30℃	69%

\*市場で入手しうるEssoないしはExxon社のベンゼン留分

【0023】例

N<sub>2</sub>雰囲気下、無水のキシロール1100g中に30%  
 のナトリウムエタノレート(メタノール中)270g

(1.50モル)ならびにメチルベンゾエート204g

(1.50モル)を溶かし、メタノールを蒸留した後12  
 50 5℃でアセトフェノン150g(1.25モル)を少量

7  
 ずつ加える。生じたメタノールを蒸留し、混合物に20%  
 の硫酸390gを加え、水相を分離した後、キシロール  
 中18%のDBM溶液1447g(95%)が単離され

DSM溶液の

分析データ:

DSM18%(収率:DSM95%)

安息香酸 <5%

使用したエダクト <2%

溶剤としてのキシロール中)

る。

[0024]

【手続補正書】

【提出日】平成7年8月17日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項9

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項9】 共安定剤として請求項1によるクライゼン縮合の高度精製されていない有機成分を含有する、プラスチック。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項11

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項11】 クライゼン縮合の未精製有機成分をキレート生成金属塩と一緒に含有する請求項9または10記載のプラスチック。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項12

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項12】 共安定剤としてクライゼン縮合の未精製有機成分を含有する請求項9から11までのいずれか1項記載のハロゲン含有プラスチック。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項13

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項13】 請求項1の上位概念部に定義されているようなクライゼン縮合の、高度の精製せずに生じた有機成分とキレート生成金属塩との混合物を含有することを特徴とするプラスチックの安定化に適当な液体安定剤。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項17

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項17】 プラスチックおよび少なくとも1種の液体安定剤を含有するプラスチック材料において、請求項13から16までのいずれか1項記載の液体安定剤を含有することを特徴とするプラスチック材料。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 49/175				
49/213				
49/227				
49/255				
205/45		7537-4H		
C 0 8 K 5/07	KAQ			
C 0 8 L 101/00				
// C 0 7 B 61/00	3 0 0			
(72)発明者 ヴォルフガング ロイター			(72)発明者 エルヴィン ハーン	
ドイツ連邦共和国 ハイデルベルク アム			ドイツ連邦共和国 ハイデルベルク アム	
プフェルヒェルハング 16			ビュクセンアッカーハング 31	

(6)

特開平8-92149

(72)発明者 フォルカー ケーニッヒシュタイン  
ドイツ連邦共和国 マクスドルフ エッブ  
シュタイナーヴェーク 8